

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11233259 A

(43) Date of publication of application: 27.08.99

(51) Int. Cl

H05B 33/10
G09F 9/30
H05B 33/14
H05B 33/22
// C09D179/08
G03F 7/26

(21) Application number: 10292217

(22) Date of filing: 14.10.98

(30) Priority: 15.10.97 DE 97 19745610

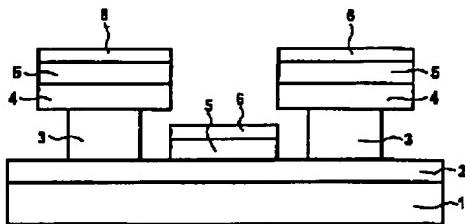
(71) Applicant: SIEMENS AG

(72) Inventor: HERBST WALTRAUD
LEUSCHNER RAINER
GUENTHER EWALD
SIMMERER JUERGEN(54) MANUFACTURE OF ORGANIC
ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method for an organic electroluminescent device having a structured electrode, especially for a display having a structured metallic top electrode.

SOLUTION: At least two layer 3, 4 on a bottom part electrode 2 located on a substrate 1 is coated so that the first layer 3 is electrically insulated and is not damaged when the second layer 4 is coated, a clear boundary is remained as it is between the both layers, the first layer 3 shows a higher solubility than the second layer 4 in a liquid development agent, and the second layer 4 can be structured. The second layer 4 is structured, the structure is transferred on the first layer 3, at least an organic system function layer 5 is provided on the second layer 4, and a top electrode 6 is precipitated on the organic system function layer 5.



COPYRIGHT: (C)1999,JPO

特開平11-233259

(43) 公開日 平成11年(1999)8月27日

(51) Int.C1.⁶

識別記号

F I

H05B 33/10
G09F 9/30
H05B 33/14
33/22
// C09D179/08

365

H05B 33/10
G09F 9/30
H05B 33/14
33/22
C09D179/08

365 B
A
Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-292217

(71) 出願人 390039413

シーメンス アクチエンゲゼルシャフト
S I E M E N S A K T I E N G E S E L
L S C H A F T

ドイツ連邦共和国 D-80333 ミュンヘ
ン ヴィッテルスバッハーブラッツ 2

(31) 優先権主張番号 19745610.3

(72) 発明者 フルトラウト ヘルプスト
ドイツ連邦共和国 91080 ウッテンロイ
ト カールーブレーガーシュトラーセ
10

(32) 優先日 1997年10月15日

(74) 代理人 弁理士 山口 巍

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

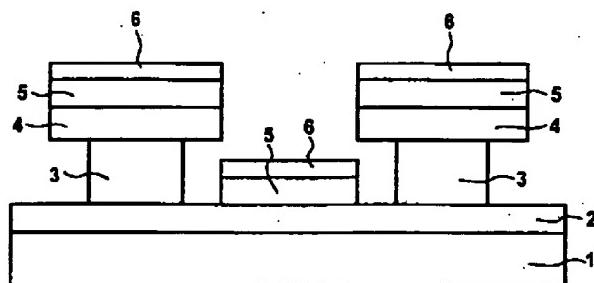
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機系エレクトロルミネセンスデバイスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 構造化された電極を有する有機系エレクトロルミネセンスデバイス、特に構造化された金属製トップ電極を有するディスプレイを製造する方法を提供する。

【解決手段】 基板1の上にある底部電極2の上に少なくとも2つの層3、4を、第1の層3が電気的に絶縁され第2の層4の被着の際に損傷されず、両層間に明確な境界がそのまま残され、また第1の層3が液状現像剤中で第2の層4よりも高い溶解度を示しました第2の層4が構造化可能であるように施し、第2の層4を構造化し、その構造を第1の層3に転写し、第2の層4上に少なくとも有機系機能層5を施し、この有機系機能層5上にトップ電極6を析出する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板（1）の上にある底部電極（2）の上に少なくとも 2 つの層（3、4）を施し、第 1 の層（3）が電気的に絶縁され、第 2 の層（4）の被着の際に損傷されないようにし、両層間に明確な境界がそのまま残され、また第 1 の層（3）が液状現像剤中で第 2 の層（4）よりも高い溶解度を示し、また第 2 の層（4）が構造化可能であるようにし、
第 2 の層（4）を構造化し、その構造を第 1 の層（3）に転写し、
第 2 の層（4）の上に少なくとも 1 つの有機系機能層（5）を施し、
この有機系機能層（5）の上にトップ電極（6）を析出することを特徴とする構造化された電極を有する有機系エレクトロルミネセンスデバイスの製造方法。

【請求項 2】 第 1 の層及び／又は第 2 の層が有機系の薄膜形成材から成ることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 第 1 の層及び／又は第 2 の層がフォトレジストから成ることを特徴とする請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】 第 1 の層がレジスト又はポジ型フォトレジストから成り、第 2 の層がポジ型又はネガ型フォトレジストから成り、その際フォトレジストから成る第 1 の層を第 2 の層の被着前に投光露光することを特徴とする請求項 2 又は 3 記載の方法。

【請求項 5】 第 1 の層がポリグルタルイミド又はポリベンズオキサゾールをベースとするポジ型フォトレジストから成ることを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の方法。

【請求項 6】 第 2 の層がノボラック／ジアソキノンをベースとするポジ型フォトレジストから成ることを特徴とする請求項 3 乃至 5 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 7】 第 2 の層がノボラック／フォト酸をベースとするネガ型フォトレジストから成ることを特徴とする請求項 3 乃至 5 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 8】 第 1 の層がアルカリにより現像可能な非感光性ポリイミドから成ることを特徴とする請求項 2 乃至 4 のいずれか 1 つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、構造化された電極を有する有機系エレクトロルミネセンスデバイス、特に構造化された金属電極を有するディスプレイの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】データ及び情報交換の増加につれて特に伝送系統の端末装置におけるデータ及び情報の視覚化は益々重要になっている。この情報の表示は通常場合によつては一定の付加的シンボル表示（“アイコン”）を有するピクセル（画素）—マトリックス表示装置により行

われる。ピクセルーマトリックス装置に関する公知のテクノロジーには、就中所要面積、電力消費及び重量のためにモバイル及び携帯用電子装置に使用できない例えば陰極線画像管がある。この目的には昨今主に液晶ディスプレイの技術を基礎にした平面画像スクリーン（“フラット・パネル・ディスプレイ”）が特に適している。

【0003】簡単なモノクロ受動マトリックス操作の液晶ディスプレイは電力消費が少なく、軽重量でかつ所要面積が僅かであることの他に価格的に有利に製造することができる利点を有する。しかしこの種のディスプレイの使用は重大な欠点と結び付くものである。テクノロジー上の物理的原理の故にその表示は自己発光性ではなく、即ち表示は特に良好な環境光線状況の下にしか確実に読み取り及び識別可能であるに過ぎない。もう 1 つの重大な制約は表示の観察角度が著しく制限されることにある。

【0004】最適でない環境光線状況におけるコントラストに欠ける問題は付加的に設置された背後照明（バックライト）により改良することができるが、しかしこの改良は多くの欠点と結び付くものである。例えば背後照明により液晶フラットパネルスクリーンの厚さは何倍にもなる。背後照明装置のない液晶ディスプレイは 1 mm 以下の厚さに作ることができるのでに対し、背後照明された液晶ディスプレイの全層厚は数ミリメータになることがある。この場合ランプもしくは発光物質管の他にとりわけディスプレイ面の均一な照明に必要な導光プラスチック（“拡散板”）が厚さの拡大に関与する。更にこの背後照明の重大な欠点は、電力消費の大部分が照明のために必要とされることにある。更に光源（ランプ及び発光物質管）の操作には通常バッテリー又はアキュムレータから形成される“電圧上昇変換器”により作られる比較的高い電圧を必要とする。

【0005】受動モードで制御される液晶ディスプレイよりもアクティブ・マトリックスの液晶ディスプレイで改善された性能を達成することができる。その際三原色を有する各画素にそれぞれ薄膜トランジスタ（TFT）が付設される。しかし TFT テクノロジーは極めて経費を要し、その高温を生じる処理温度のため使用される基板に高度の要求が課せられ、従ってアクティブ・マトリックス液晶ディスプレイの価格は高くなる。

【0006】個々の液晶画素のスイッチング時間は、電界内の分子が再配向する物理的原理に制約されて、典型的には数ミリ秒であり、それに加えて極めて温度に左右され易い。例えば低温では緩慢かつ遅延を生じる画像構成は、例えば交通機関（自動車のナビゲーションシステム）において著しく妨げになる。従って情報もしくは画像が急速に交替する表示、例えばビデオに適用するには液晶テクノロジーはごく制限して使用されるに過ぎない。

【0007】他のディスプレイテクノロジーは例えばフ

ラットパネルC R T (陰極線管) のような技術的に成熟期に達していないか、又はその使用においては、とりわけ携帶用電子装置には、真空蛍光表示及び無機系の薄膜エレクトロルミネセンス表示の高い動作電圧もしくは有機系の発光ダイオードをベースとするディスプレイの高いコストなどの重大な欠点が生じる。

【0008】上記の欠点は有機系発光ダイオード(O L E D)をベースとする表示デバイスで回避できる。この新しいテクノロジーは液晶ディスプレイに比べて主に以下に記載する理由から様々な利点を有する。即ち
—自己発光性の原理の故に背後照明を必要とせず、そのため所要面積、電力消費及び重量が明らかに軽減する。
—画素の典型的なスイッチング時間は $1 \mu\text{s}$ の単位であり、それにより問題なく一連の画像の高速表示を可能にする。

—スイッチング時間は低温でも障害となる慣性を示さない。

—読み取り角度は液晶ディスプレイの場合よりも著しく大きく、ほぼ 180° になる。

—液晶ディスプレイで必要な偏光板が省かれ、従って更に大きな輝度を多重式表示でも達成することができる。
—有機系発光ダイオードは他のディスプレイテクノロジーに比べて柔軟な基板上にも、平坦でない形状にも形成することができる。

【0009】有機系発光ダイオードをベースとするディスプレイの製造及び組立てでは液晶ディスプレイに比べて簡単であり、従って価格上有利に実現することができる。組立て及び製造は典型的には以下のようにして行われる。

【0010】基板、例えばガラスは全面的に例えばインジウム-錫-酸化物(I T O)から成る透明な電極で被覆される。ピクセルマトリックス表示デバイスの製造には透明電極もトップ電極も構造化されなければならない。その際両電極は通常並列する導体路の形成に構造化され、その際透明電極とトップ電極の導体路は互いに垂直に延びるようにされる。透明電極の構造化は湿式化学エッティング法も含めてフォトリソグラフ法で行われるが、その詳細は当業者に公知である。この方法で達成可能な解像力は主としてフォトリソグラフ工程及び透明電極の性状により制約される。その際従来技術ではピクセルの大きさもピクセル間の非発光間隙も数 μm の大きさに実現可能である。透明電極のストライプ状の導体路の長さは数センチメートルまでになる。使用されるリソグラフィマスクに応じて発光面も数平方センチメートルの大きさまで形成可能である。個々の発光面の配列は規則的(ピクセルマトリックスディスプレイ)又は可変的(シンボル表示)とすることができます。

【0011】構造化された透明電極を有する基板上に単数又は複数の有機系層を施す。この有機系層はポリマー、オリゴマー、低分子化合物又はその混合物からなつ

ていてもよい。例えばポリアニリン、ポリ(p-フェニレン-ビニレン)及びポリ(2-メトキシ-5(2'-エチル)-ヘキシルオキシ-p-フェニレン-ビニレン)のようなポリマーの被着には通常液相からのプロセス

(スピンドルコートによる溶液の塗布又はドクタ(搔除))が適用され、これに対し低分子及びオリゴマーの化合物には気相析出(蒸着又は“物理蒸着”= P V D)が有利である。例えばポジ型キャリアを搬送する低分子化合物の例としては、N、N' -ビス-(3-メチルフェニル)-N、N' -ビス(フェニル)-ベンジジン(m-T P D)、4、4'、4'' -トリス-(N-3-メチルフェニル-N-フェニルアミノ)-トリフェニルアミン(m-M T D A T A)及び4、4'、4'' -トリス-(カルバゾール-9-イル)-トリフェニルアミン(T C T A)がある。

エミッタとしては適当な発色団(キナクリドン誘導体、芳香族炭化水素、その他)をドープすることのできる例えばヒドロキシキノリン-アルミニウム-I I I -塩(A l q)を使用する。場合によっては長時間特性と同様に電気光学的特性を左右する付加的な層、例えば銅-フタロシアニンからなる層を設けることもできる。この一連の層全体の厚さは $10 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ であり、典型的には $50 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲にある。

【0012】トップ電極は一般に気相析出(熱的蒸着、スパッタリング又は電子線蒸着)により施される金属から成る。有利には卑金属、従って特にリチウム、マグネシウム、アルミニウム及びカルシウム並びにこれらの金属相互又は他の金属との合金のような水及び酸素に対し反応する金属を使用する。ピクセルマトリックス装置の製造に必要な金属電極の構造化は一般に、金属を相応して形成された開口を有するシェードマスクを通して施すことにより行われる。

【0013】このようにして製造された有機系発光ダイオード(O L E D)ディスプレイは電気光学的特性を左右するUVフィルタ、偏光フィルタ、アンチリフレックス被覆のような付加的な装置、“マイクロ・キャビティ(微小空洞)”として公知の装置並びに色素変換フィルタ及び色素修正フィルタを含んでいる。更に気密な包装(“パッケージング”)が設けられ、それにより有機系エレクトロルミネセンスディスプレイは湿気及び機械的負荷のような周囲の影響から保護される。更に個々の画素(“ピクセル”)を駆動するための薄膜トランジスタを設けることができる。

【0014】大きな情報量を表示することのできる高解像度のディスプレイには導体路の形の金属電極の微細構造化を必要とし、即ち導体路の幅もそれらの間隙も μm 範囲の狭い許容誤差を守って構造化することができなければならない。その際導体路の幅は $10 \mu\text{m} \sim$ 数 $100 \mu\text{m}$ 、有利には $100 \sim 300 \mu\text{m}$ の間とすることができる。更に高い充填率(ディスプレイ装置の全面と光を發

する能動面との割合)を達成するために金属製導体路間の間隙は透明電極の導体路間の間隙と同様に数 μm にする必要がある。

【0015】構造化された金属電極の製造にはまず気相プロセスにより全面的に金属層を施し、これを後にフォトリソグラフ法で構造化する。しかしこれは金属層の不必要な部分(“間隙”)を除去する際に感光性の有機官能層を損傷することのある決定的な欠点を有する。金属層の一部を限定して除去するこのようなプロセスには

“リフト・オフ法”及びプラズマエッチングがある。しかし個々の画素の損傷もしくは破壊がディスプレイ全体を使用不能とする程の著しい悪影響を及ぼすことになるので、上記の方法は確実にプロセスを行い、従ってその生産に高い歩留まりを実現することはできない。金属層の一部の除去に水性溶媒並びに有機系溶媒を使用することは有機系機能層に溶媒が拡散するので、極端に制限して可能であるに過ぎないことは更に難点である。

【0016】金属電極を構造化するもう1つの方法は、適当に構造化されたシャドーマスクを通して例えば導体路の形に金属を選択析出することにある。このシャドーマスクは特殊鋼又はフォトリソグラフィにより構造化可能なガラスから形成することができる。その際個々の導体路間の間隙はシャドーマスクの側面上の薄い“ウェブ”に相当し、金属電極の本来の導体路は適当に形成された開口を通して析出される。シャドーマスクの安定性の理由からも、またその製造の際の生産技術的な理由からもウェブの幅が特殊鋼では $150\mu\text{m}$ 以下、ガラスでは $90\mu\text{m}$ 以下では信頼のおける製造は不可能である。それに加えて金属の析出プロセス中に金属構造の鮮明なエッジを保証するために基板とマスクとの間の間隔が数 μm に過ぎないことが難点になる。更にシャドーマスクの基板への押圧が強過ぎて有機系機能層を損傷してはならない。更に平坦でない有機系発光ダイオードを湾曲面上に製造することは上記の問題点より極めて困難である。シャドーマスクを有する有機系発光ダイオードディスプレイの製造適格性に関するもう1つの問題点は、有機系機能層を有する基板が高いスループット(1日当たり数千個のディスプレイの生産)で再現可能にシャドーマスクの構造上に数 μm まで正確に位置決めされなければならないことにある。更にシャドーマスクでは幾何学的理由から非発光面が発光面により完全に囲まれているような、例えば同心円のような形状又はシンボルを表示することができない。

【0017】米国特許第52766380号明細書から光を発するピクセルの列間に垂直に立っている“壁”が配設され、この壁が有機系エレクトロルミネセンス媒体より突出しているエレクトロルミネセンスディスプレイが公知である。この種の構造は任意な形状のシンボルの製造に適していないという欠点を有する。更に個々の画素の大きさが壁の高さにより制約される。従ってこの方

10

20

30

40

50

法では大表面の表示は実現不可能である。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、有機系エレクトロルミネセンスデバイス内に構造化された電極、即ち特に微細構造化された細部を含んでいる高解像のディスプレイもしくは表示用に別々のシンボル及び情報を画素化されたディスプレイ面に同時に表示することができる微細構造化された金属製トップ電極を、適切に製造することを可能にする方法を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】この課題は本発明により、基板上にある底部電極上に少なくとも2つの層を施し、第1の層が電気的に絶縁されたまた第2の層の被着の際に損傷されず、両層間に明確な境界がそのまま残されており、またその際第1の層が第2の層よりも液状現像剤に高い溶解度を示し、また第2の層が構造化可能であるようにし、次いで第2の層を構造化し、その構造を第1の層に転写し、第2の層上に少なくとも1つの有機系機能層を施し、この有機系機能層上にトップ電極を析出することにより解決される。

【0020】本発明により有機系エレクトロルミネセンスデバイスの新規な製造方法が提供される。本方法は金属電極、特に有機系エレクトロルミネセンスディスプレイ用に構造化された電極を公知の工程のように有機系機能層の損傷の危険性を生じることなく製造することを可能にする。更に欠陥を生じ易いシャドーマスクの使用を省略することができ、達成し得る解像度の下限及びバンド幅は明らかに拡大される。

【0021】有利には電極の仕事関数が小さく従って電子注入電極として機能するトップ電極は特に金属又は金属合金から成っている。しかしこの電極は層構造を有していてもよく、その際例えればフッ化リチウム又は酸化アルミニウムから成る薄い誘電層($<5\text{nm}$)上に金属層又はITO層が透明電極として配設される。

【0022】本発明方法では、構造化可能な底部電極上に施される第1の層、即ち下方層が第2の層(上方層)の被着の際に損傷されずに、両層間に明確な境界がそのまま残されることが重要である。第1及び/又は第2の層はフォトレジストから成る有機系の薄膜形成材であると有利である。

【0023】フォトレジストは感光性の薄膜形成材であり、その溶解挙動は露光又は照射により変化する。その際ポジ型とネガ型のフォトレジストが区別される。この場合上方層も下方層もフォトレジストから成り、両方のフォトレジストが同じ波長範囲に感応する場合、下方層のフォトレジストはネガ型であってはならない。

【0024】本発明の有利な実施形態では、フォトリソグラフ法により透明な底部電極上に場合によってはその構造化後に少なくとも2つの層が施され、第1の層はレジスト又はポジ型フォトレジストから成り、また第2の

層はポジ型又はネガ型フォトレジストから成るようにされる。第1の層がフォトレジストから成る場合この層は第2の層を施す前に投光露光される。次いでそれらの層は有機系機能層及び金属製のトップ電極をその上に平面的に被着又は析出できるようにして構造化される。その際層もしくはトップ電極の構造化は底部電極の構造化に直交するように行われる。有機系機能層の第2の層上への被着は一般に熱的蒸着プロセスによっても、また1つの溶液から例えば遠心分離又はドクタ及び引続いての乾燥により行ってもよい。

【0025】フォトリソグラフィにより処理工程では次に記載することが重要である。2つの層のうち第1の層は余分に塗布（“オーバコーティング”）できなければならない。これは、2つの層をいわゆる相互に入り混じることなく被着可能である、即ち使用されるレジストが異なる溶媒に可溶性であり、その結果第1の層の（フォト）レジストが第2の層のフォトレジストの溶媒により作用されないことを意味する。こうして第1の層の明確な構造は第2の層の被着の際にそのまま残され、2層間に明確な境界が存在することが保証される。

【0026】更にこのフォトリソグラフィによる処理工程では第1の層が第2の層よりも高い現像率を示す必要がある。これは、露光後構造化に必要なレジスト層の処理の際に第1の層が第2の層よりも速く現像溶液で溶解することを意味する。その際これらの2層同じ現像剤（特に水性アルカリ性現像剤）で処理、即ち現像すると有利である。

【0027】下方層には一般に電気絶縁有機系又は無機系の材料を使用する。適した無機系の材料は例えば二酸化シリコン、窒化シリコン及び酸化アルミニウムである。しかしこの下方層はアルカリにより現像可能の非感光性ポリイミドから成っていてもよい。下方層は感光性であると有利であり、その際ポリグルタルイミド又はポリベンズオキサゾールをベースとするポジ型フォトレジストから成ると有利である。

【0028】上方層は同様にフォトレジストであると有利であり、この層はのノボラック／ジアゾキノンをベースとするポジ型フォトレジスト（ポジ型レジスト）から成るか、又はノボラック／フォト酸をベースとするネガ型フォトレジスト（ネガ型レジスト）から成ると有利である。ポジ型のレジストとしてはポリメチルメタクリレート）（PMMA）、ポリ（メチルイソプロピルケトン）（PMIRK）及び第三ープトキシカルボニル－保護基（t-BOC基）を有するポリ（p-ヒドロキシスチロール）をベースとする、いわゆる化学的に補強された系を使用することができる。ネガ型レジストとしては例えばポリ（シルフェニレン－シロキサン）も使用可能である。

【0029】しかし上方層を間接的に構造化することも可能である。それには層の材料として例えば無定形炭素

（a-C）又は無定形水素含有炭素（a-C:H）を使用する。この種の層は酸素プラズマ中で構造化され、その際シリコン含有フォトレジスト層の形のエッチングマスク、特にいわゆるCARL（Chemical Amplification of Resist Lines）レジスト又はTSI（Top Surface Imaging）系を使用する。

【0030】この上方層は構造化後に下方層よりも大きな構造（パターン）幅を有すると有利である。その際構造幅の差（オーバハンジ）が0.5～50μm、特に1～10μmであると有利である。下方層の厚さは0.1～30μm、特に0.5～5μmであり、上方層の厚さは0.1～30μm、特に0.5～5μmであると有利である。

【0031】本発明方法の重要な利点は、ピクセルーディスプレイにも任意な形状のシンボル（“アイコン”）にも使用できる点にある。従ってエレクトロルミネンス表示デバイスは例えば行及び列に配置されシンボルの列により囲まれている個々の画素（ピクセル）を有する中心範囲から成ることができる。その他の利点については以下に記載する。

一金属製のトップ電極の構造化析出にシャドーマスクの使用を省くことができる。従ってコストを要し誤差の生じ易い処理工程がなくなる。

一金属電極の一部を除去するのに必要なプロセスが省かれる。その結果有機系機能層をプラズマ処理又は溶媒の作用により損傷する危険性が生じない。更にプロセスの確実性及び安定性の高度化が達成され、歩留まりの上昇により一層有利な価格を実現できる。

30 一金属電極を大表面に析出できる。本来の導体路間の間隙に析出された部分は本来の導体路と間隙内の金属との間に導電接続が生じないため除去する必要がない。

一個々のフォトレジスト層により金属電極の構造化に比べて、2層配置で達成可能の“アンダーカット”が一層だけの配置の場合よりも明らかに大きいという重要な利点が生じる。従ってディスプレイの故障を生じる2つの隣接する金属製導体路間の電気的短絡の可能性が著しく少なくなる。

【0032】

【発明の実施の形態】本発明を実施例及び1図面に基づき以下に詳述する。

【0033】図1は本発明により製造された有機系発光ダイオードの概略断面図を示す（実寸とは異なる）。基板1上には透明な構造化された底部電極2がある。必ずしも平坦でなくてもよいこの基板1は（箱の形の）例えばガラス、シリコンのような金属、又はポリマーから成る。底部電極2は例えばITO電極（ITO=インジウム－錫－酸化物）である。後続の層は下方フォトレジスト層3、上方フォトレジスト層4及び有機系機能層5である。更に有機系機能層5の上には構造化されたトップ

電極 6 (金属電極) がある。

【0034】図に概略的に示されている装置を形成する場合適切な間隔で互いに配置されている複数の蒸着源からの有機系機能層の材料は同時に蒸着可能である。それに引続いて金属電極を施す。更に有機系機能層を析出する際の蒸着源と基板との間隔は金属電極の析出時の蒸着源との間隔とは異なることができる。更に有機系機能層の析出時には基板は動かせるが、金属電極の析出時にはその位置は固定される。

【0035】例 1 感光性の第1の層を有する有機系発光ダイオード (OLED) ディスプレイの製造

このディスプレイの製造は以下の処理工程により行われる。

1. 全面的にインジウム錫酸化物 (ITO) で被覆されたガラスプレートをフォトリソグラフ法により引続いての湿式化学エッチングと共に約 $200\text{ }\mu\text{m}$ の幅及び約 $50\text{ }\mu\text{m}$ の間隔で並列する導体路を形成するように構造化する。これらの導体路は長さがそれぞれ約 2 cm であり、その外端部に場合によっては接触化のための補足部分を含んでいる。構造化の際に使用されたフォトレジストは完全に除去される。

2. ガラスプレートを約 1 時間 250°C の温度で加熱し、次いでポリグルタルイミドをベースとする市販のフォトレジストを遠心分離する (10 秒間 700 rpm の被着、30 秒間 4000 rpm の遠心分離)。得られた層を 170 秒間 250°C でホットプレート上で乾燥する。引続き波長 248 nm で (多色性に) 1000 mJ/cm^2 の線量で投光露光する。その後ノボラック／ジアゾキノン (10 : 1、(1-メトキシ-2-プロピル)-アセテートで稀釀) をベースとする市販のフォトレジストを 2000 rpm で 20 秒間遠心分離する。この両層を 60 秒間 100°C で乾燥し、引続き 365 nm の波長で 62 mJ/cm^2 の線量で (多色性に) リソグラフィマスクを通して露光する。次いでテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含む市販の現像剤で 60 秒間現像する。その後このポリイミド層をクロヘキサノール、イソプロパノール及びエタノールアミンをベースとするエッチング溶液でエッチングする。 $2\text{ }\mu\text{m}$ のアンダーエッチングにつき約 1 分のエッチング時間を必要とする。引続き酸素プラズマ (500 W の高周波出力、 30 sccm のガス流量) により 20 秒間 ITO 表面の残留レジストを除去する。

3. 10^{-5} mbar の圧力で慣用の熱的蒸着により N、N' -ビス (3-メチルフェニル) -N、N' -ビス (フェニル) -ベンジジン (m-TPD) から成る層を施す (層厚 135 nm 、蒸着率 0.2 nm/sec)。圧力を変えずに、即ち真空容器の換気なしで、引続き熱的蒸着でヒドロキシキノリン-アルミニウム (III) 塩 (Alq) から成る層を 65 nm の厚さに施す (蒸着率 0.2 nm/sec)。

4. マスクを用いずに熱的蒸着により層厚 100 nm のマグネシウムをディスプレイの能動面に施す (析出率 1 nm/sec 、圧力 10^{-5} mbar)。真空を中断することなく同様に熱的蒸着により 100 nm の層厚で銀をディスプレイの能動面に施す。(析出率 1 nm/sec 、圧力 10^{-5} mbar)。

【0036】このディスプレイは大陽光線の明るい星光でも明らかに可視発光し、その発光色は黄緑である。

【0037】例 2 非感光性の第1の層を有するOLEDディスプレイ

このディスプレイの製造は以下の処理工程により行われる。

1. 全面的にインジウム錫酸化物 (ITO) で被覆されたガラスプレートをフォトリソグラフ法により引続いての湿式化学エッチングと共に約 $200\text{ }\mu\text{m}$ の幅及び約 $50\text{ }\mu\text{m}$ の間隔で並列する導体路を形成するように構造化する。これらの導体路は長さがそれぞれ約 2 cm であり、その外端部に場合によっては接触化のための補足部分を含んでいる。構造化の際に使用されたフォトレジストは完全に除去される。

2. ガラスプレートを約 1 時間 250°C の温度で加熱し、次いで市販の非感光性ポリイミドを 5000 rpm で 30 秒間遠心分離する。得られた層を 90 秒間 100°C でホットプレート上で乾燥する (層厚 $10\text{ }\mu\text{m}$)。その後ノボラック／ジアゾキノン (10 : 1、(1-メトキシ-2-プロピル)-アセテートで稀釀) をベースとする市販のフォトレジストを 2000 rpm で 20 秒間遠心分離する。この両層を 60 秒間 100°C で乾燥し、引続き 62 mJ/cm^2 の線量で 365 nm の波長で (多色性に) リソグラフィマスクを通して露光する。次いでテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含む市販の現像剤で 60 秒間現像する。その後このポリイミド層をクロヘキサノール、イソプロパノール及びエタノールアミンをベースとするエッチング溶液でエッチングする。

$2\text{ }\mu\text{m}$ のアンダーエッチングにつき約 1 分のエッチング時間を必要とする。引続き酸素プラズマ (500 W の高周波出力、 30 sccm のガス流量) により 20 秒間 ITO 表面の残留レジストを除去する。

3. 10^{-5} mbar の圧力で慣用の熱的蒸着により N、N' -ビス (3-メチルフェニル) -N、N' -ビス (フェニル) -ベンジジン (m-TPD) から成る層を施す (層厚 135 nm 、蒸着率 0.2 nm/sec)。圧力を変えずに、即ち真空容器の換気せずに、引続き熱的蒸着でヒドロキシキノリン-アルミニウム (III) 塩 (Alq) から成る層を 65 nm の厚さに施す (蒸着率 0.2 nm/sec)。

4. マスクを用いずに熱的蒸着により層厚 100 nm のマグネシウムをディスプレイの能動面に施す (析出率 1 nm/sec 、圧力 10^{-5} mbar)。真空を中断することなく同様に熱的蒸着により 100 nm の層厚で銀をデ

ディスプレイの能動面に施す（析出率 $1 \text{ nm}/\text{秒}$ 、圧力 10^{-5} mバール ）。

【0038】このディスプレイは大陽光線の明るい昼光でも明らかに可視発光し、その発光色は黄緑である。

【0039】例 3 従来技術によるもしくは本発明による有機系発光ダイオードの製造

2つの試料、即ち1つは市販のシャドーマスクを使用して試料A、もう1つは本発明方法を使用して試料Bを製造する。

【0040】試料A：インジウム錫酸化物（ITO）で被覆されたガラスプレート上に公知のフォトリソグラフ法により幅 2 nm のITO導体路を形成する。その後 10^{-5} mバール の圧力で $\text{N}, \text{N}'-\text{ビス}(3-\text{メチルフェニル})-\text{N}, \text{N}'-\text{ビス}(フェニル)-\text{ベンジジン}(\text{m}-\text{TPD})$ から成る厚さ 135 nm の層を析出する。次いで真空を中断することなく、ヒドロキシキノリンーアルミニウム（III）塩（Alq）から成る厚さ 65 nm の層を析出する。その際両層は熱的蒸着（“物理蒸着” = PVD）により形成する（析出率はそれぞれ $0.2 \text{ nm}/\text{秒}$ ）。次いでシャドーマスクを通して厚さ 100 nm のマグネシウム層、及び引続いて厚さ 100 nm の銀層を幅 2 nm の金属製導体路が生じるように析出する（圧力 $10 \text{ n}^{-5} \text{ mバール}$ 、析出率 $1 \text{ nm}/\text{秒}$ ）。金属製導体路はITOから成る導体路に対して垂直に延び、従ってこの配置により有機系発光ダイオードの能動的発光面は $2 \times 2 \text{ mm}^2$ となる。

【0041】試料B：インジウム錫酸化物（ITO）で被覆されたガラスプレート上に公知のフォトリソグラフ法により幅 2 nm のITO導体路を形成する。このガラスプレートを約1時間 250°C の温度で加熱し、次いでポリグルタルイミドをベースとする市販のフォトレジストを遠心分離する（10秒間 700 rpm の被着、30秒間 4000 rpm の遠心分離）。得られた層を170秒間 250°C でホットプレート上で乾燥する。引続き 248 nm の波長で（多色性に） 1000 mJ/cm^2 の線量で投光露光する。その後ノボラック／ジアゾキノン（10:1、（1-メトキシ-2-プロピル）アセテートで稀釀）をベースとする市販のフォトレジストを 200 rpm で20秒間遠心分離する。この両層を60秒間 100°C で乾燥し、引続き 62 mJ/cm^2 の線量で

10

20

30

40

365 nm の波長で（多色性に）リソグラフィマスクを通して露光する。次いでテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含む市販の現像剤で、上方層の所望のオーバーハングに応じて $40 \sim 80$ 秒間現像する。60秒間現像時間で例えれば約 $10 \mu\text{m}$ のオーバーハングが得られる。下方層の層厚は 900 nm である。両層合わせて 2.6 nm の厚さとなる。引続き酸素プラズマ（ 500 W の高周波出力、 30 sccm のガス流量）により20秒間ITO表面の残留レジストを除去する。その後 10^{-5} mバール の圧力で $\text{N}, \text{N}'-\text{ビス}(3-\text{メチルフェニル})-\text{N}, \text{N}'-\text{ビス}(フェニル)-\text{ベンジジン}(\text{m}-\text{TPD})$ から成る厚さ 135 nm の層を析出する。真空を中断することなくヒドロキシキノリンーアルミニウム（III）塩（Alq）から成る厚さ 65 nm の層を析出する。その際両層を熱的蒸着（“物理蒸着” = PVD）により形成する（析出率はそれぞれ $0.2 \text{ nm}/\text{秒}$ ）。次いでシャドーマスクを使用することなくマグネシウム、及び引続き銀を平面的に析出する（圧力 $10 \sim 5 \text{ mバール}$ 、析出率 $1 \text{ nm}/\text{秒}$ ）。その際2つの構造化されたフォトレジスト層から成る既存の配置により幅 2 nm の金属製導体路が生じる。金属製導体路はインジウム-錫酸化物から成る導体路に対し直交して延び、従ってこの配置により有機系発光ダイオードの能動的発光面は $2 \times 2 \text{ mm}^2$ となる。

【0042】試料A及び試料Bの必要な電流密度に応じて発光光線の強さを比較すると、本発明方法により従来技術により製造されたものに比べて欠点のない有機系発光ダイオードを製造することができる。もちろん既に説明したようにこれらの発光ダイオードは著しい利点を有する。

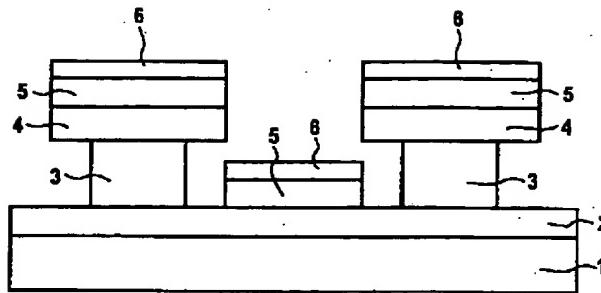
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法により製造された有機系発光ダイオードの概略断面図。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 底部電極
- 3 下方フォトレジスト層
- 4 上方フォトレジスト層
- 5 有機系機能層
- 6 トップ電極

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
G03F 7/26	511	G03F 7/26

(72) 発明者 ライナー ロイシュナー
ドイツ連邦共和国 91091 グローセンゼ
ーバッハ リンデンヴェーク 17

(72) 発明者 エワルト ギュンター
ドイツ連邦共和国 91074 ヘルツォーグ
ンアウラッハ アン デア アウラッハ
17ア一

(72) 発明者 ユルゲン ジンメラー
ドイツ連邦共和国 91056 エルランゲン
フェリクス・クライン-シュトラーセ 4